






(3)

Aqueous electrodeposition coating, the production and use thereof

Patent number: JP2002531676T
Publication date: 2002-09-24
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: C09D4/00; B05D3/06; C09D5/44; C09D175/14;
C25D13/06
- european: C08F290/06E; C08G18/67B4; C09D5/44C2;
C09D175/16
Application number: JP20000586838T 19991124
Priority number(s): DE19981056990 19981210; DE19991034763 19990723;
WO1999EP09063 19991124

Also published as:

 WO0034397 (A3)
 WO0034397 (A2)
 EP1144520 (A3)
 EP1144520 (A2)
 US6509411 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2002531676T

Abstract of corresponding document: **US6509411**

Aqueous, anodically precipitable electrodeposition lacquer, containingA) an aqueous dispersion consisting of anionically modified polyurethane (meth)acrylates (a1) having terminal, ethylenically unsaturated (meth)acrylic double bonds, and reactive thinners (a2) having at least two ethylenically unsaturated (meth)acrylic double bonds, whereby the (meth)acrylic double bonds from the mixture comprising (a1) and (a2) correspond to a bromine number of 20 to 150 g bromine/100 g solids, andB) optionally photo-initiators and/or optionally thermally activable radical initiators, whereby the terminal ethylenically unsaturated (meth)acrylic double bonds from the polyurethane (meth)acrylates are bonded to the anionically modified polyurethane prepolymer via urethane, urea, amide or ester groups, and optionally conventional auxiliary substances and additives, pigments and/or fillers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-531676

(P2002-531676A)

(43) 公表日 平成14年9月24日 (2002.9.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード (参考)
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/06		B 0 5 D 3/06	Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/44		C 0 9 D 5/44	B
175/14		175/14	
C 2 5 D 13/06		C 2 5 D 13/06	B
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 23 頁)
(21) 出願番号	特願2000-586838(P2000-586838)		
(86) (22) 出願日	平成11年11月24日 (1999.11.24)		
(85) 翻訳文提出日	平成13年6月8日 (2001.6.8)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP99/09063		
(87) 国際公開番号	WO00/34397		
(87) 国際公開日	平成12年6月15日 (2000.6.15)		
(31) 優先権主張番号	1 9 8 5 6 9 9 0 . 4		
(32) 優先日	平成10年12月10日 (1998.12.10)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	1 9 9 3 4 7 6 3 . 8		
(32) 優先日	平成11年7月23日 (1999.7.23)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(71) 出願人	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケット・ストリート 1007		
(72) 発明者	アンドレアス・フィーベルク ドイツ連邦共和国デー40625デュッセルドルフ、ペンダーシュトラッセ94		
(72) 発明者	フォルカー・レコウスキ ドイツ連邦共和国デー44892ボーフム、イム・シュテンゲルケン6		
(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性の電着ラッカー、その製造および使用

(57) 【要約】

本発明は、A) エチレン不飽和の末端 (メタ) アクリル二重結合を有する、陰イオンによって変性されたポリウレタン (メタ) アクリレート (a1) と、エチレン不飽和 (メタ) アクリル二重結合を少なくとも2つ有する反応性希釈剤 (a2) とを含有する水性分散体であって、(a1) と (a2) との混合物の (メタ) アクリレート二重結合が炭素20~150g/固形物100gの臭素価に相当するもの、およびB) 場合による光開始剤および/または場合による熱的に活性化可能なラジカル開始剤を含有する陽極で電着可能な水性コーティングに関する。ポリウレタン (メタ) アクリレートのエチレン不飽和の末端 (メタ) アクリル二重結合は、陰イオンによって変性されたポリウレタンプレポリマーにウレタン、尿素、アミドまたはエステル基を介して結合されている。コーティングは場合によっては補助剤および添加剤、顔料および/または充填剤をさらに含有する。

(2)

特表2002-531676

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) エチレン不飽和の末端(メタ)アクリル二重結合を有する、陰イオンによって変性された1つまたはそれ以上のポリウレタン(メタ)アクリレート(a1)と、エチレン不飽和(メタ)アクリル二重結合を少なくとも2つ有する1つまたはそれ以上の反応性希釈剤(a2)とを含有する水性分散体であって、(a1)と(a2)とを含む混合物からの(メタ)アクリル二重結合が臭素20～150g/固形物100gの臭素価に相当するもの、および

B) 場合によっては1つまたはそれ以上の光開始剤および/または場合によっては1つまたはそれ以上の熱的に活性化可能なラジカル開始剤を含有し、

この場合、ポリウレタン(メタ)アクリレートからのエチレン不飽和の末端(メタ)アクリル二重結合が、ウレタン、尿素、アミドまたはエステル基によって陰イオンの変性されているポリウレタンプレポリマーに結合しており、

そして場合によっては慣用の補助的物質および添加剤、顔料および/または充填剤を含有する、陽極で析出可能な水性の電着ラッカー。

【請求項2】 成分(a1)の臭素価が臭素4～80g/樹脂固形物100gであることを特徴とする請求項1に記載の電着ラッカー。

【請求項3】 水性のポリウレタン分散体が、それぞれ成分A)の固形物に対して

40～85重量%の成分a1)と

15～60重量%の成分a2)

を含有し、固形物が30～70重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の電着ラッカー。

【請求項4】 i) 1つまたはそれ以上の脂肪族、環式脂肪族、芳香脂肪族および/または芳香族のポリイソシアネート、

ii) 1つまたはそれ以上の、400～5000の数平均分子量M_nを有するポリヒドロキシル化合物

iii) 陰イオン基を1つそしてイソシアネートに関して作用する基を2つ有する1つまたはそれ以上の化合物、

(3)

特表2002-531876

iv) 場合によっては、60～400未満の数平均分子量 M_n を有する1つまたはそれ以上のポリヒドロキシル化合物を反応させることによって末端NCO基を有するウレタンプレポリマーを生成し、次いでこのようにして得たウレタンプレポリマーを、

v) 1つまたはそれ以上のエチレン不飽和(メタ)アクリル基および、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレートおよび/または(メタ)アクリルアミドから選択される、イソシアネートに関して反応性のある1つまたはそれ以上の基を示す1つまたはそれ以上の化合物と反応させ、そして/あるいはイソシアネートに関して反応性のある1つの基および(メタ)アクリルエステル基を導入するのに好適な1つの基を示す1つまたはそれ以上の化合物と反応させ、その後、反応させて(メタ)アクリルエステル基を導入し、

vi) そして場合によっては、イソシアネートに関して反応性のある1つまたはそれ以上の基を有し、(メタ)アクリル二重結合を示さない1つまたはそれ以上の化合物と反応させる

ことによりポリウレタン(メタ)アクリレート(a1)を調製し、その後、調製物を反応性希釈剤a2)で希釈しそして少なくとも部分的に中和して水性相に転換することにより、分散体A)を得ることができることを特徴とする請求項1、2または3に記載の電着ラッカー。

【請求項5】 i) 1つまたはそれ以上の脂肪族、環式脂肪族、芳香脂肪族および/または芳香族のポリイソシアネート、

ii) 1つまたはそれ以上の、400～5000の数平均分子量 M_n を有するポリヒドロキシル化合物

iii) 陰イオン基を1つそしてイソシアネートに関して作用する基を2つ有する1つまたはそれ以上の化合物、

iv) 場合によっては、60～400未満の数平均分子量 M_n を有する1つまたはそれ以上のポリヒドロキシル化合物を反応させることにより末端NCO基を有するウレタンプレポリマーを生成し、次いでこのようにして得たウレタンプレポリマーを、

(4)

特表2002-531676

v) 1つまたはそれ以上のエチレン不飽和(メタ)アクリル基および、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、アミノアルキル(メタ)アクリレートおよび/または(メタ)アクリルアミドから選択される、イソシアネートに関して反応性のある1つまたはそれ以上の基を示す1つまたはそれ以上の化合物と反応させ、そして/あるいはイソシアネートに関して反応性のある1つの基および(メタ)アクリルエステル基を導入するのに好適な1つの基を示す1つまたはそれ以上の化合物と反応させ、その後、反応させて(メタ)アクリルエステル基を導入し、

vi) そして場合によっては、イソシアネートに関して反応性のある1つまたはそれ以上の基を有し、(メタ)アクリル二重結合を示さない1つまたはそれ以上の化合物と反応させ、

その後、調製物を反応性希釈剤 a 2) で希釈しそして少なくとも部分的に中和して水性相に転換することを特徴とする、請求項1から4のいずれか1項に記載の電着ラッカーにとって好適な水性分散体A)を製造する方法。

【請求項6】 請求項1から4のいずれか1項に記載の電着ラッカーが使用され、高エネルギー放射線によって硬化が実施されることを特徴とする、水性電着ラッカー中に浸漬し、陽極として導電性基材を接続しそして析出した薄膜を硬化することにより導電性基材を電着ラッカー塗装する方法。

【請求項7】 薄膜が追加的に熱硬化されることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 請求項6または7に記載の方法によって得られるラッカー塗装された基材。

【請求項9】 導電性基材の電着ラッカー塗装のために請求項1から4のいずれか1項に記載の方法によって得られる電着ラッカーの使用。

(5)

特表2002-531678

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、高エネルギー放射線によって硬化されることができたコーティング厚さが大きくてさえ完全な硬化が良好なこと、また、特に工業的雰囲気中での大きな耐久性を伴う良好な機械的特性という利点を提供する、陽極で析出可能な水性の電着ラッカーに関する。本発明は、このラッカーの製造および、導電性基材例えば、金属、導電性プラスチック例えば金属化プラスチックまたは導電性コーティングからなる導電性物質をラッカー塗装するために使用することにも関する。

【0002】

電着法によって施されるコーティングは、それが残留水を少量しか含有しないという利点を発揮する。従って、得られるコーティングは、接着性浴の物質がすべてすすがれた後、予備乾燥される必要がなく、代わって、できるだけ水滴を吹き飛ばした後、高エネルギー放射線によって硬化されることができる。

【0003】

EP-A-0 473 169には、例えば、噴霧塗装によるトップコートとして使用される、数平均分子量 M_w が20000~40000である水性で熱硬化可能な不飽和ポリウレタン組成物が記載されている。これは他の方法もあるが特にUV放射線によっても硬化される。ポリウレタン組成物は、アリル基および他のエチレン不飽和基の形態で、特に不飽和ポリエステル¹の形態で不飽和基を含むイソシアネートプレポリマーを、活性水素原子を有する鎖延長剤によって鎖延長することにより得られる。高エネルギー放射線によりこのようにして得られるコーティングの完全な硬化は、特にコーティングの厚さが大きい場合、不十分であることが明らかになっている。さらにまたコーティングは、機械的および化学的な抵抗力、特にその脆弱性および工業的雰囲気中での耐久性に関する改善が必要である。同時に、電着ラッカー塗装のためにポリウレタン組成物もまた使用されることができると述べられているが、このようにして得られるコーティングは十分な流動性を示さないことが明らかになっている。

【0004】

(6)

特表2002-531676

従って、本発明の根底にある目的は、これらの欠陥を示さず、コーティング厚さが大きい場合でさえ、高エネルギー放射線によって十分に硬化し、先行技術と比べて特に弾力性および工業的雰囲気での耐久性に関して特性が改善されているラッカーフィルムを与える、陽極で析出可能な水性の電着ラッカーを提供することである。

【0005】

この目的は本発明の主題をなす陽極で析出可能な水性の電着ラッカーによって達せられることが明らかになっており、このラッカーは

A) エチレン不飽和の末端(メタ)アクリル二重結合を有する、陰イオンによって変性された1つまたはそれ以上のポリウレタン(メタ)アクリレート(a1)と、エチレン不飽和(メタ)アクリル二重結合を少なくとも2つ有する1つまたはそれ以上の反応性希釈剤(a2)とを含有する水性分散体であって、(a1)と(a2)とを含む混合物からの(メタ)アクリル二重結合が臭素20~150g/固形物100gの臭素価に相当するもの、と

B) 場合によっては1つまたはそれ以上の光開始剤および/または場合によっては1つまたはそれ以上の熱的に活性化可能なラジカル開始剤を含有し、

この場合、ポリウレタン(メタ)アクリレートからのエチレン不飽和の末端(メタ)アクリル二重結合が、ウレタン、尿素、アミドまたはエステル基によって陰イオンの変性されているポリウレタンプレポリマーに結合しており、

そして場合によっては慣用の補助的物質および添加剤、顔料および/または充填剤を含有する。

【0006】

ここで(メタ)アクリルという用語はアクリルおよび/またはメタクリルをさす。

例えば、固形樹脂として計算して40~85重量%の成分(a1)と15~60重量%の成分(a2)とからなる水性の陰イオンポリウレタン分散体が成分(A)として使用される。陰イオンポリウレタンの水性分散体(A)は例えば、30~70重量%、好ましくは40~55重量%の固形物(ポリウレタン(メタ)

(7)

特表2002-531876

アクリレートおよび反応性希釈剤)含有率を有する。これの含有するエチレン不飽和(メタ)アクリル二重結合は、臭素20~150g、好ましくは20~80g/固形物(ポリウレタン(メタ)アクリレートおよび反応性希釈剤)100gの臭素価に相当する。

水性分散体(A)は例えば以下の方法によって調製されることができる。

【0007】

末端NC O基を有する陰イオンで変性されたウレタンプレポリマーが、

i) 1つまたはそれ以上の脂肪族、環式脂肪族、芳香脂肪族および/または芳香族のポリイソシアネートであって芳香族ポリイソシアネートは好ましくは174より大きい分子量を有するもの、

ii) 1つまたはそれ以上の、例えば400~5000、好ましくは1000~2500の数平均分子量(Mn)を有する分子量のより大きいポリヒドロキシル化合物

iii) 陰イオン基を1つそしてイソシアネートに対して作用する基を2つ有する1つまたはそれ以上の化合物、そして

iv) 場合によっては、例えば60~400未満の数平均分子量(Mn)を有する1つまたはそれ以上の低分子量のポリヒドロキシル化合物を反応させることにより先ず生成される。

【0008】

反応は溶媒なしであるいはNC O基に関して不活性な極性溶媒中で1段階法または多段階法で例えば実施されることができる。

成分(i)~(iv)の量は、例えばNC O基とOH基との比が4:1~1:1:1の間であるように選ばれる。

【0009】

次に遊離のNC O基にエチレン不飽和基が結合される。これは例えばエチレン不飽和(メタ)アクリル基とイソシアネートに対する反応性を有する1つまたはそれ以上の基を有する化合物(v)との反応によって達せられ、この場合、NC O基に対する反応性を有する基とイソシアネート基との化学量論比は遊離のNC O基が残存しないように選定される。

(8)

特表2002-531676

【0010】

官能度（エチレン不飽和の（メタ）アクリル二重結合の数）を調整するために、イソシアネートに対する反応性を有する1つまたはそれ以上の、好ましくは1つの基を有するが、（メタ）アクリル二重結合を含まない化合物（vi）を追加的に使用することができる。この化合物は別なエチレン不飽和の二重結合を含んでよく、あるいはこれを含まないでよい。この化合物（vi）は例えば、成分（v）との反応の前、反応と同時に、または反応の後に、ウレタンプレポリマーを生成する成分（i）～（iv）の反応に続いて、反応に導入される。

【0011】

しかし別に、遊離のNCO基は、イソシアネートに対する反応性を有する基に加えて、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートを含むヒドロキシカルボン酸のようなエチレン不飽和（メタ）アクリル化合物の補完的な反応性を有する基と続いて反応することができる別な反応性基を1つまたはそれ以上含む化合物と先ず反応されることができる。このようにしてポリウレタンプレポリマーに結合した（メタ）アクリル二重結合が例えばエステル基によって導入されることができる。

【0012】

エチレン不飽和の末端（メタ）アクリル二重結合（a1）を有する陰イオンで変性されたポリウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、800～5000の数平均分子量 M_n および／または5000～20000、好ましくは20000未満の重量平均分子量 M_w を有する。それらの酸価は5～50であるのが好ましく、特に10～35であるのが好ましい。それらのエチレン不飽和の末端（メタ）アクリル二重結合の含有率は、臭素4～80g／固形樹脂100g、特に臭素5～35g／固形樹脂100gであるのが好ましい。

【0013】

上記のように得ることができる成分（a1）は、反応性希釈剤（a2）によって希釈され、少なくとも部分的に中和されそして水性相に転換される。酸基の少なくとも25％は中和された形態で存在する。中和剤は予めあるいは水とともに添加されてよく、あるいは別に、ポリマーが分散されている水中に前以て導入さ

(9)

特表2002-531876

れることができる。乳化剤を外部から添加する必要はない。水性相に転換するために、例えば高速攪拌円盤装置、回転子固定子混合機または高圧ホモジナイザーが使用される。場合によっては、不活性溶媒が次いで真空下で溜出される。

【0014】

あるいは、すでに水性である分散体に反応性希釈剤 (a 2) が引き続いて添加されてよい。この場合、水性分散体は上記のように調製され、この際には、成分 (a 1) は反応性希釈剤 (a 2) で希釈されていないか、または反応性希釈剤 (a 2) のほんの一部によって希釈される。

【0015】

脂肪族、環状脂肪族、芳香脂肪族および／または芳香族に結合した遊離のイソシアネート基を有する任意のジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネートであって1分子あたり平均1つより多く好ましくは2つのイソシアネート基を有するものがポリイソシアネート (i) として好適である。脂肪族、環状脂肪族および／または芳香脂肪族に結合したジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネートが好ましい。芳香族ジイソシアネートは174を越える分子量を有するのが好ましい。

【0016】

約3～36個、特に8～15個の炭素原子を含むポリイソシアネートが好ましい。好適なジイソシアネートの例には、ジフェニルメタンジイソシアネートそして特にヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネートおよびこれらの混合物がある。

【0017】

例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよび／またはジシクロヘキシルメタンジイソシアネートをベースとするいわゆる「ラッカーポリイソシアネート」は著しく好適であり、この場合、それはこれらのジイソシアネートのビウレット、ウレタン、ウレトジオンおよび／またはイソシアニユレート基を有する既知の誘導体である。

【0018】

(10)

特表2002-531678

分子量のより大きい好適なポリヒドロキシル化合物 (ii) の例は、ヒドロキシル価が例えば 30 ~ 150 の線状または分枝状のポリオールである。これらは 400 ~ 5000 例えは 500 ~ 5000 の数平均分子量 M_n をそれぞれ有する飽和のポリエステルジオールおよび／またはポリエーテルジオールおよび／またはポリカーボネートジオールおよび／またはいわゆるダイマー脂肪族アルコールあるいはこれらの混合物であるのが好ましい。飽和ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールおよび／またはダイマー脂肪族アルコールが特に好ましい。

好適な線状または分枝状ポリエーテルジオールは例えば、ポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコールおよび／またはポリ（オキシブチレン）グリコールである。

【0019】

ポリエステルジオールが好ましく、ジカルボン酸またはその無水物をジオールでエステル化することにより既知の方法によって製造されることができる。官能度の大きい分枝状のポリエステル、ポリオールまたはポリカルボン酸が追加的に少量使用されることができる。

【0020】

化合物は、イソシアネートと反応する基例えば H-活性基を 2 つと陰イオンを生成することができる基を少なくとも 1 つ含む好適な化合物 (iii) として導入される。イソシアネート基と反応する好適な基は、特にヒドロキシル基並びに 1 級および／または 2 級アミノ基である。陰イオンを生成することができる基は例えば、カルボン酸基、スルホン酸基および／またはホスホン酸基である。このような化合物の例はジヒドロキシカルボン酸例えばジヒドロキシプロピオン酸、ジヒドロキシ酪酸、ジヒドロキシコハク酸、ジアミノ安息香酸そして好ましくは例えばジメチロールプロピオン酸のようなジメチロールアルカン酸である。

【0021】

低分子量の好適なポリヒドロキシル化合物 (iv) の例は、60 ~ 500 未満、例えば 60 ~ 400 未満の数平均分子量を有するのが好ましく、脂肪族、脂環族および／または芳香族の基を含んでよい。好適な低分子量ポリヒドロキシル化合物は例えば、ジオール、トリオールまたはポリオール例えば、エチレングリコー

(11)

特表2002-531676

ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油または水素化ヒマシ油、ペンタエリスリトール、2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ヒドロキシエチル化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAおよびこれらのポリオールの混合物である。

【0022】

エチレン不飽和（メタ）アクリル基を1つまたはそれ以上そしてイソシアネートに対する反応性を有する基を1つまたはそれ以上有する好適な化合物（v）は、反応性基としてヒドロキシル、アミノおよび／またはアミド基を含む。ウレタン基を介して結合された（メタ）アクリル二重結合はヒドロキシル基を含む化合物（v）によってポリウレタンプレポリマー中に導入され、アミノ基を含む化合物（v）は尿素基を介する結合を生じ、アミド基を含む化合物（v）は「アミド基」を介する結合を生じ、この場合、特に α -ケト尿素が生成される。

【0023】

ヒドロキシル基を含む化合物（v）の例は、例えばヒドロキシアルキル基中に2～12個、好ましくは2～6個の炭素原子を有するアクリル酸および／または（メタ）アクリル酸のヒドロキシル基を含むエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、7-ヒドロキシヘプチル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、そして対応する異性体化合物、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル（メタ）アクリレート、1,3-ジメチル-3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなど；例えば、グリセロールジアクリレート、トリメチロールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートのような（メタ）アクリル酸のポリオールとの反応生成物；グリシジルメタクリレートと例えばグリコール酸のようなヒド

(32)

特表2002-531676

ロキシカルボン酸との前付加物；ヒドロキシ（メタ）アクリレートのε-カプロラクトンとの反応生成物；例えばShellのCardura（登録商標）のような、3級-C原子を有するカルボン酸のグリシジルエステルとの（メタ）アクリル酸の反応生成物である。

【0024】

アミノ基を含む化合物の例は、例えば3級ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-β-ウレイドエチルエステルまたは（メタ）アクリル酸クロライドとジアミンとの反応生成物のようなアミノ（メタ）アクリレートである。

【0025】

アミド基を有する化合物の例は（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、イソブチルメチロール（メタ）アクリルアミドである。

化合物（v）は個別的にまたは混合物として使用されることができる。

【0026】

官能度を調整するために好適な化合物（vi）は例えば、高級のグリコールエーテルおよび／または脂肪族アルコールおよび／または脂肪族アミンである。1つまたはそれ以上C₄～C₃₀の脂肪族アルコールおよび／またはアミンが例えば使用されることができ、その反応によってそのOH-、NH-またはNH₂基の完全な消費が一般に起きる。12個より多い炭素原子を有する脂肪族アミンおよび／または脂肪族アルコールが好ましい。例としてはラウリルアルコール、ステアリルアルコールおよび対応するアミンがある。

【0027】

反応性希釈剤（a2）としては、特に低い分子量のおよび少分子量のエチレン不飽和化合物が好適である。ポリウレタン（メタ）アクリレート成分（a1）とは対照的に反応性希釈剤は陰イオンでの変性を従来示していない。低分子量および／または少分子量の反応性希釈剤は、例えば10000まで程度の、例えば100～10000の計算上の分子量を示す可能性がある。好適な反応性希釈剤は例えば、炭素原子が2～6個のグリコールの、そしてOH基が3～4個で炭素原子が3～6個のポリオール（ジ（メタ）アクリレートおよびポリ（メタ）アクリ

(13)

特表2002-531875

レート、例えば、エチレングリコールジアクリレート、プロパンジオール-1,3-ジアクリレート、ブタンジオール-1,4-ジアクリレート、ヘキサンジオール-1,6-ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートおよび対応するメタクリレート、またグリコールのポリエーテルグリコールの、プロパンジオール-1,3の、ブタンジオール-1,4のジ(メタ)アクリレート、テトラエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートおよび/またはエチレン不飽和の二重結合を2~6個有するオリゴウレタン(メタ)アクリレートである。混合物もまた使用されることができる。

【0028】

例えばアンモニア、NaOH、KOH、LiOH、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルホリンのような1級、2級および3級のアミン；ジイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリイソプロパノールアミン、ジメチルアミノ-2-メチルプロパノールのようなアルカノールアミン；4級アンモニウム水酸化物または場合によっては少量のエチレンジアミンのようなアルキレンポリアミンのような慣用の塩基が中和剤として好適である。このような中和剤の混合物もまた使用されることができる。分散体の安定性は中和剤の選定によって影響される可能性がある。中和剤の量は、イオン基の少なくとも25%が塩の形態で存在するように一般に選ばれる。

【0029】

本発明の電着ラッカーは場合によっては1つまたはそれ以上の光開始剤を含有しそして/あるいは場合によっては1つまたはそれ以上の熱的に活性化できるラジカル開始剤を含有してよい。本発明の電着ラッカーは光開始剤の存在下で硬化されるのが好ましいが、光開始剤なしで硬化を行うこともできる。

ラジカルで硬化する系のための慣用のすべての開始剤が、好適な光開始剤(B)、例えば190~600nmの波長範囲で吸収するものとして使用されることができる。

【0030】

例としては、アセトフェノンおよびその誘導体、ベンゾフェノンおよびその誘

(14)

特表2002-531676

導体、ベンジル、Michlerのケトン、チオキサントンおよびその誘導体、アントロン、アントラキノンおよびその誘導体、ベンゾインおよびその誘導体、ベンゾインエーテルおよびその誘導体、ジアルコキシアセトフェノン、アシロキシムエステル、ベンジルケタール、ヒドロキシアルキルフェノン；例えば、アシルホスフィンオキシドのような有機リン化合物；ハロケトンがある。光開始剤は、慣用の量で、例えばラジカル重合可能なポリマー（a 1）と反応性希釈剤（a 2）との全体に対して例えば0.1～20重量％、好ましくは0.1～5重量％の量で使用される。光開始剤は個々にまたは組み合わせて使用されることができる。

上記の光開始剤に加えて、例えば3級アミンのようないわゆる光開始剤もまた添加されてよい。このような組み合わせによって共働作用が時には得られる。

【0031】

本発明の陽極で析出可能な水性の電着ラッカーは、水性の分散体（A）そして場合によっては光開始剤（B）に加えて、例えば殺生物剤、光安定剤、流動性制御剤そして場合によっては顔料および／または充填剤のような慣用のラッカー補助物質および添加剤を含有してよい。

【0032】

顔料および充填剤はラッカー工業で慣用的に使用される充填剤そして無機および有機の着色および／または特殊効果付与顔料および腐食防止顔料であってよい。無機および有機の着色顔料の例は、二酸化チタン、微粉化された二酸化チタン、硫化亜鉛、リトボン、炭酸鉛、硫酸鉛、酸化錫、酸化アンチモニー、酸化鉄、クロムイエロー、ニッケルチタンイエロー、クロムオレンジ、モリブデンレッド、ミネラルバイオレット、ウルトラマリンバイオレット、ウルトラマリンプール、コバルトブルー、クロムオキシドグリーン、カーボンブラック、アゾ、フタロシアニン、キナクリドン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、チオインジゴおよびジケトピロロピロール顔料である。特殊効果顔料の例は、アルミニウム、銅または他の金属からなる金属顔料、例えば酸化金属で被覆された金属顔料または酸化金属で被覆された雲母のような干渉顔料；真珠光沢顔料および光学変化する顔料（OVP）である。

【0033】

(15)

特表2002-531676

充填剤の例は炭酸カルシウム、硫酸バリウム、滑石、二酸化珪素、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、雲母、水酸化アルミニウムおよびシリカである。充填剤は有機化合物によって変性（被覆）されてもよく、この場合有機化合物はUV硬化性の基も含んでよい。このように変性された充填剤の例は、被覆された微粉化酸化アルミニウムまたは被覆された微粉化二酸化珪素である。

【0034】

本発明の陽極で析出可能な水性の電着ラッカーは、例えばカルボキシル、ヒドロキシル、アミノ基および他の基のような反応性の基を含むまたは含まない親水性および／または疎水性のポリマーあるいはその混合物であって場合によっては熱的に硬化可能でもあるものもさらに含有してよい。

【0035】

このようなポリマーの例は、例えばアクリレート樹脂またはポリエステル樹脂、アクリル変性されたアクリレート樹脂またはポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂およびブロックされたポリイソシアネートのような飽和または不飽和のポリマーである。

【0036】

電着ラッカーは、成分（A）と場合によっては（B）を別のラッカー補助物質および添加剤と例えば（高速）攪拌機、スタテックミキサー、ローターステーターミキサーおよび他のホモジナイザーのような慣用の混合装置を例えば使用することにより一緒に混合して製造される。

【0037】

場合によってはやはり使用される顔料および／または充填剤は、成分（A）の一部中で既知の方法で顔料ペーストへと加工され、あるいは慣用の分散方法によって特別なペースト樹脂へと加工され、顔料ペーストは上記したように成分（A）および（B）に混入される。

【0038】

電着浴が最初に使用される場合、このようにして製造される電着ラッカーは、追加的な中和剤によって浴の所望のMEQ値に調整しそして脱イオン水によって浴の所望の固形物含有率へと調整される。MEQ値はラッカー中の中和剤の含有

(16)

特表2002-531676

率の指標である。これは固形物100gに対する中和剤のミリ当量として定義される。

後で埋め合わせる場合、成分(A)中の酸基は、析出に際して放出される中和剤を埋め合わせるためにほんの部分的に中和されるのが好ましい。

浴のMEQ値は例えば、固形物100gあたり中和剤例えばアミン15~70、好ましくは20~45ミリ当量であり、浴の固形物含有率は5~25%、好ましくは8~18%である。

【0039】

本発明の電着ラッカーは、導電性表面を有する被加工物、例えば金属、導電性(例えば、金属化された)プラスチック、導電性木材または導電性コーティング(例えば、ラッカー)をコートするのに好適であり、例えば、家庭用器具および電気機器、スチール家具、構造部材そして、農業機械および自動車そしてまた車体の付属品を下塗りするそして/あるいは単コートラッカー塗装するのに、特に例えば、予め処理されたアルミニウムの型材のようなアルミニウムをクリアラッカー塗装するのに、そして導電性コード(例えば、電着ラッカーコート)をシールするのに好適である。

しかしながら、本発明の電着ラッカーで製造されるコートもまた、多層コート構造を形成するために別のラッカーコートで慣用の方法によってコートされることもできる。

【0040】

好適なコーティングラインにおいては、コートすべき基材は本発明の電着ラッカーで充填された電着浴中に浸漬され、コーティング槽からなってもよい、直流回路内の対向電極に陽極として接続される。この種のコーティングラインは当業者に知られており、例えば『Glasurithandbuch』1984年、374~384ページ中に記載されている。

【0041】

コーティング厚さが60 μ mまで、好ましくは20~50 μ mのフィルムは、例えば15~30℃、好ましくは18~22℃のコーティング温度において、50~500ボルト、好ましくは100~300ボルトの直流電圧で、1~5分、好

(17)

特表2002-531676

ましくは2～3分のコーティング時間にわたって析出される。

【0042】

析出は断続的にそして連続法とともに実施されることができる。

析出されたフィルムは限外濾過液および／または脱塩水によってすすぐことにより接着浴物質を除去され、また場合によっては加熱された空気流を吹き付けることによりあるいはIR放射器によって乾燥されることにより付着水が除去され、そして電子ビーム、好ましくはUV放射線のような高エネルギー放射線への暴露によって硬化される。

【0043】

本発明のコーティング化合物を放射線硬化するために既知の任意の放射線源が使用されることができる。例えば、180～420nm、特に200～400nmの波長範囲の放射を有するUV放射源が好適である。このようなUV放射源の例は、高圧、中圧および低圧の水銀放射器、例えばキセノン蒸気、キセノン／水銀蒸気、ゲルマニウム蒸気（低圧）ランプのようなガス放電管、UV光放出ダイオード、UV光放出レーザーである。照射はパルス状の放射、例えばパルス状のUV放射によって実施されることもできる。いわゆる高エネルギー電子フラッシュ機器（UVフラッシュランプ）は、例えばWO-A-94 11 123またはEP-A-525 340に記載されまた市販で入手されるもののような放射線源として使用されるのが特に好ましい。

【0044】

照射時間はラッカー系および放射線源に応じて例えば1ミリ秒～30分の範囲内であってよい。放射線源からコートすべき基材表面までの距離は例えば2～50cm、好ましくは5～10cmである。照射時間は、できるだけ完全な硬化が得られる、つまり必要な技術的特性の発現が確保されるように選定される。この目的のため、照射すべき基材表面は放射線源を通り過ぎて繰り返して移動されてよく、あるいはUVフラッシュランプを選好的に使用し、多回フラッシュ放電によって照射を行うことができる。UVフラッシュランプは焼き付け時間を必要としないので、フラッシュは例えば4秒おきに起動されることができる。

【0045】

(18)

特表2002-531678

放射線の漏洩を避けるために、放射線源は環境から遮断される。

放射線に十分に暴露されることができない箇所を硬化するために、本発明のコーティング化合物を硬化するのに熱的活性化を採用することもできる。

この目的のために、照射後または照射と同時に、熱的に活性化可能なラジカル重合が進行するように熱的活性化可能な慣用のラジカル開始剤を使用することもまた有利である。

【0046】

熱的活性化が可能なラジカル開始剤の例は、例えばジアルキルペルオキシド、ペルオキシカルボン酸、ペルオキシドカーボネート、ペルオキシドエステル、ハイドロペルオキシド、ケトンペルオキシド、アゾジニトリルまたはベンソピナコルシリルエーテルのような有機ペルオキシド、有機アゾ化合物またはC-C開裂開始剤である。

熱的活性化可能なラジカル開始剤は混合物として使用されることもできる。好ましい使用量はラジカル重合可能な成分(a1)および(a2)の全体に対して約0.1～5重量%である。

【0047】

本発明の水性の電着ラッカーによって析出される硬化されたフィルムは、特にアルミニウム基材上での大きな光沢および極めて良好な接着性、そして良好な端縁被覆を特徴とする。擦過に対する大きな抵抗力に加えて、このフィルムは酸、アルカリ溶液および溶媒に対して優れた抵抗力を示し、また例えばKesternich試験(DINまたはISO 3231)によって証明されることができるよう、工業的雰囲気、特に湿った雰囲気中の二酸化硫黄のような酸性廃ガスに対して優れた抵抗力をとりわけ示す。

【0048】

別な利点には、十分に自動化された工程、大きな塗装効率、閉鎖回路による廃棄物の少ない性能、低溶媒または無溶媒の方式、極度に短い硬化時間およびラッカー塗装すべき基材上での小さい熱ストレスが含まれる。

【0049】

実施例1

(19)

特表2002-531676

攪拌機、温度計および還流冷却器を有する反応槽中で、349.4 gのイソホロンジイソシアネートおよび82.0 gのジメチロールプロピオン酸が381.2 gのアセトン中でNCO含有率が10%に達するまで60℃で反応させた。ネオペンチルグリコール、アジピン酸およびイソフタル酸から生成されるポリエステルジオール（ヒドロキシル価＝106 mgKOH/g樹脂固形物）698.4 gを添加した後、NCO含有率が1.7%に達するまで反応を継続した。

このようにして得たNCOプレポリマー溶液500 gに12.4 gのドデカノールと15.5 gのヒドロキシエチルアクリレートとを添加したそしてNCO含有率が0.2%未満になるまで60℃で反応させた。

【0050】

126.1 gのトリメチロールプロパントリアクリレートで希釈を行い、アセトンを真空蒸留によって除去した。

このようにして得たポリウレタンアクリレート500 gをジメチルエタノールアミン13.3 gで中和し、60℃で1時間攪拌した後、928 gの脱塩水中に分散させた。

このようにして得た分散体は固形物含有率（30分、150℃）35%および臭素44 g/固形物100 gの末端二重結合含有率を有した。

【0051】

9重量部の2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン（857重量部の分散体中に分散させた。次いで、1134重量部の脱塩水によって希釈を行った。

このようにして得た電着浴中で磷酸亜鉛化された銅板を100ボルトおよび300ボルトを用い、初期抵抗を200オームとし、浴温度26℃で2分間被覆した。

【0052】

析出したフィルムを水ですすぎ、付着する水滴を圧縮空気によって吹き飛ばすことにより除去した。次いでフィルムをUV放射器（80 W/cm）を有するコンベヤーベルト上でベルト速度を3×3 mとして硬化した。硬化したフィルムは25 μmおよび60 μmのコーティング厚さを有し、高い光沢を示した極めて良好

(20)

特表2002-531676

な流動性を示した。

コーティング厚さが $25\mu\text{m}$ である硬化されたフィルムに対して様々な試験を実施した。

【0053】

試験結果：

DIN-ISO 3231 (0.2L) に従う
Kesternich試験
(二酸化硫黄を含有する湿った
雰囲気に対する抵抗)

10サイクルの後、表面上の
膨れは無く、端縁の腐食は
端縁の腐食は無く、変色は
無い

EN-ISO 1520に従う
Erichsen凹み

8.7mm

EN-ISO 2409に従う
クロスハッチ付着

GT 0

VDA跳ね石試験
(1kg、2パール)

特性値<1

(21)

特表2002-531676

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP 99/09069
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7: C09D 3/44 C08F 290/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7: C09D C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 954 587 A (KOKAWA TOMOO) 4 May 1976 (1976-05-04) column 4, line 25-35; claim 1	1
A	US 4 981 837 A (RUHOFF PHILIP J ET AL) 1 January 1991 (1991-01-01) examples 8, 11	2
A	US 5 415 749 A (HAMILTON WILLIAM L) 16 May 1995 (1995-05-16) Column 3, line 64 - column 4, line 13	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art, which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 April 2000 (27.04.00)		Date of mailing of the international search report 11 May 2000 (11.05.00)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office		Authorized officer Messieurs, R Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

(22)

特表2002-531676

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on parent family membersInternational Application No
PCT/EP 99/09063

Patent documents cited in search report	Publication date	Parent family number(s)	Publication date
US 3954567 A	04-05-1976	JP 896379 C JP 48074535 A JP 52021526 B DE 2301075 A GB 1422192 A	14-02-1978 08-10-1973 11-05-1977 19-07-1973 21-01-1976
US 4981887 A	01-01-1991	None	
US 5415749 A	15-05-1995	DE 69500057 D DE 69500057 T EP 0672955 A JP 7258587 A	14-11-1996 05-03-1997 20-09-1995 09-10-1995

Form PCT/ISAC210 (parent family annex) (July 1992)

(23)

特表2002-531878

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), AL, JP, L
T, LV, RO, SI, US

(72)発明者 デョートリヒ・ザートヴェーバー
ドイツ連邦共和国デー42369ヴッパータ
ール、フォールスシュトラッセ22

(72)発明者 ハンス・ウルリヒ・ジムロック
ドイツ連邦共和国デー40627デュッセル
ドルフ、ラートヘルベックシュトラッセ
349

(72)発明者 ベティーナ・フョクトービルンブリヒ
ドイツ連邦共和国デー42719ゾーリング
ン、ウンテニター3

Fターム(参考) 4D075 B826Z B842Z B846Z B889Y
CA13 CA33 CA44 CB04 CB06
DA06 DB02 DB07 DC11 DC15
DC18 DC38 EA06 EA10 EA21
EB22 EB24 EB32 EB33 EB35
EB37 EB38 EB52 EB55 EB56
EC11 EC13 EC37
4J038 DG10L DG21L DG26L FA112
FA28L KA03 KA08 PA04